

n

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-087152

(43)Date of publication of application : 19.03.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 6/14

H01M 10/40

(21)Application number : 02-199588

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1990

(72)Inventor : FURUKAWA SANEHIRO

NOMA TOSHIYUKI

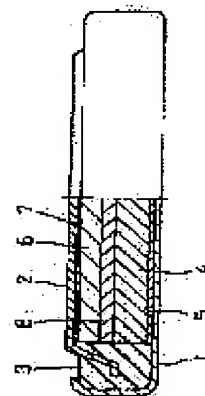
YAMAMOTO YUJI

## (54) NONAQUEOUS BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase the actuation voltage of a nonaqueous battery, and increase the capacity by coating the surface of first active material of a positive pole with second active material showing a rarer potential than the first active material.

**CONSTITUTION:** A negative pole 6 comprises lithium, lithium alloy or lithium- carbon material, a positive pole 4 comprises first active material and second active material to generate intercalation reaction of lithium ions at the time of discharge reaction, and the surface of the first active material is coated with the second active material showing a rarer potential than the first active material. The first active material is at least one selected among a group including  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  ( $x>0$ ,  $y>0$ ,  $3>2y-x>4$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ , and  $\text{NbSe}_3$ , and for the second active material, at least one selected among a group including  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0<x<1$ ), and  $\text{V}_2\text{O}_3$  may be used. The actuating voltage of a nonaqueous battery is thus increased, and the capacity can be increased.



## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-87152

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/06  
4/02  
4/58  
6/14  
10/40

識別記号

J 8222-4K  
C 8939-4K  
Z 8222-4K  
Z 8222-4K  
Z 8939-4K

庁内整理番号

④公開 平成4年(1992)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑤4発明の名称 非水系電池

②1特 願 平2-199588

②2出 願 平2(1990)7月27日

⑦発明者 古川 修弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑦発明者 能間 俊之 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑦発明者 山本 祐司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑦出願人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑦代理人 弁理士 西野 卓嗣 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水系電池

## 2. 特許請求の範囲

① 負極が、リチウム、リチウム合金或いはリチウム-炭素材からなり、

正極が、放電反応時にリチウムイオンのインターカレーション反応を伴う第1の活物質及び第2の活物質とからなり、前記第1の活物質表面を該第1の活物質よりも貴な電位を示す前記第2の活物質で被覆したことを特徴とする非水系電池。

② 前記第1の活物質が、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $3 < 2y - x < 4$ )、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 、からなる群より選択された少なくとも1種であり、

前記第2の活物質が、 $LiCoO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $0 < x < 1$ )、 $V_2O_5$ 、からなる群より選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項①記載の非水系電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は、リチウム、リチウム合金或いはリチウム-炭素材を負極とする非水系電池に係り、特に正極の改良に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

この種、電池の正極活物質としては、 $(CF)_n$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $3 < 2y - x < 4$ )、 $NbSe_3$ 、 $MoS_2$ 、 $LiCoO_2$ 、などが提案されており、一部実用化されているものもある。この中で、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  は、放電容量は大きい、放電時の電圧が比較的低いという欠点がある。また $LiCoO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $0 < x < 1$ ) は、リチウム負極に対して4V程度の高い電位を示すが、放電容量が比較的に小さいという欠点がある。

一般に、非水系二次電池は電圧が高く、容量も大きいことが要求されるが、従来の正極活物質単独、もしくは物理的な混合では、十分な特性は得られない。

## (ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は前記問題点に鑑みてなされたものであって、この種非水系電池の作動電圧を高めるとともに、容量を増大させようとするものである。

## (ニ) 課題を解決するための手段

本発明の非水系電池は、負極が、リチウム、リチウム合金或いはリチウム-炭素材からなり、正極が、放電反応時にリチウムイオンのインターカレーション反応を伴う第1の活物質及び第2の活物質とからなり、前記第1の活物質表面を該第1の活物質よりも貴な電位を示す前記第2の活物質で被覆したことを特徴とするものである。

ここで、前記第1の活物質としては、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $3 < 2y - x < 4$ )、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$  からなる群より選択された少なくとも1種であり、前記第2の活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $V_2O_5$  からなる群より選択された少なくとも1種を用いることができる。

ン反応を伴うものであり、放電時には表面を被覆した $LiCoO_2$ や $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) を介してリチウムイオンが内部に拡散し、充電時には内部から電解液側に拡散することが可能である。

ここで正極の第1の活物質としては、組成式 $M_xX_q$  (但し、前記式中Mは金属、XはO、S、Seから選択された元素であり、 $P > 0$ 、 $Q > 0$ 、 $1 \leq Q/P \leq 3$ )、もしくは、組成式 $Li_xM_pX_q$  (但し、前記式中、Mは金属XはO、S、Seから選択された元素であり、 $R > 0$ 、 $P > 0$ 、 $Q > 0$ 、 $1 \leq Q/P \leq 3$ 、 $0 < R/P < 3$ ) で表わされるものを用いることができる。

## (ヘ) 実施例

以下、本発明の実施例について詳述する。

## [実施例1]

$LiOH$ と $MnO_2$ を混合熱処理して得られた $Li_xMnO_y$  ( $x = 0.42$ 、 $y = 2.11$ ) を、基板材料に、 $CoCO_3$ をターゲットに使用し、ガス圧 $1 \times 10^{-2}$  Torr、炭酸ガス分圧5%で

## (ホ) 作 用

非水系電池の正極活物質の中で、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$  ( $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $3 < 2y - x < 4$ ) は、放電容量は、大きいが、放電時の電圧が比較的低い。また、 $LiCoO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) 等は、リチウム負極に対して4V程度の高い電位を示すが、 $MnO_2$ などに比べて放電容量が小さい。 $V_2O_5$ は両者の中間的な特性を有している。

ここで $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Li_xMnO_y$ などの放電容量の大きい物質を、 $LiCoO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) などの高電圧が得られる物質で被覆することにより、電位的には正極活物質表面に存在する $LiCoO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) の貴な電位が得られ、放電容量的には内部に存在する $MnO_2$ などの高容量が得られることが判明した。上記物質は、また充放電反応時にリチウムイオンのインターカレーション、デインターカレシ

$Li_xMnO_y$ 表面に、 $CoCO_3$ をスパッタリングにより析出させた。

次に $Li_xMnO_y$ 表面に $CoCO_3$ を析出させたものを用い、 $LiOH$ と、 $Co : Li = 1 : 1$ モル比となるように混合し、900℃で空气中、2時間熱処理する。この処理によって、 $Li_xMnO_y$  (第1の活物質) の表面に $LiCoO_2$  (第2の活物質) が生成する。

この $Li_xMnO_y$ の表面を $LiCoO_2$ で被覆した正極活物質90重量%と、導電剤としてのアセチレンブラック6重量%及びフッ素樹脂粉末4重量%を混合して、正極合剤とし、この合剤を成型圧5トン/cm<sup>2</sup>で直径20.0mmに加圧成型した後、更に200～300℃の温度で真空熱処理をして正極とする。負極は所定厚みのリチウム板を直後20mmに打ち抜き、集電体を介し、負極缶に圧着した。セパレータはポリプロピレン製微多孔性薄膜を用い、電解液には1M  $LiClO_4$  - PC + DME (1 : 1) を使用した。電池寸法は、直径24mm、高さ3.0mmであった。この電

池を本発明電池Aとする。

〔比較例1〕

$\text{LiOH}$ と $\text{MnO}_2$ を混合熱処理して得られた $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  ( $x=0.42$ ,  $y=2.11$ )のみを正極活物質に用いることを除いて他は、前記実施例1と同様の比較電池 $B_1$ を作製した。

〔比較例2〕

$\text{LiOH}$ と $\text{CoCO}_3$ を混合し、 $900^\circ\text{C}$ で熱処理することによって作製した $\text{LiCoO}_2$ のみを正極活物質に用いることを除いて他は、前記実施例1と同様の比較電池 $B_2$ を作製した。

〔比較例3〕

個々に作製した $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ と $\text{LiCoO}_2$ を1:1(モル比)で単に物理的に混合したものを正極活物質に用いることを除いて他は、前記実施例1と同様の比較電池 $B_3$ を作製した。

ここで第1図は、実施例1および比較例1、2、3で試作した扁平型非水電解液電池の半断面図を示している。第1図中、1、2はステンレス製の正負極缶であって、これらはポリプロピレン

製の絶縁パッキング3により隔離されている。4は本発明の要旨とする正極であって、正極缶1の内底面に固着せる正極集電体5に圧接されている。6は負極であって、負極缶2の内底面に固着せる、負極集電体7に圧着されている。8はポリプロピレン製微孔性薄膜よりなるセパレータである。

(実験1)

これら電池A及び $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ を用い、電池の放電特性を比較した。この時の放電条件は、各電池を3mAの定電流で放電させるというものである。

この結果を、第2図に示す。第2図より、本発明電池Aは、 $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ 単独を用いた比較電池 $B_1$ よりも放電電圧が高く、 $\text{LiCoO}_2$ 単独を用いた比較電池 $B_2$ や、 $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ と $\text{LiCoO}_2$ を物理的に単に混合した比較電池 $B_3$ よりも、放電容量が大きいことがわかる。

(実験2)

次に、これら電池A及び $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ を用い、電池のサイクル特性を比較した。この時の充放電条件

は、電流3mAで2Vまで放電し、充電終止電圧を4.3Vとするものである。

この結果を、第3図に示す。これより本発明電池Aは、比較電池 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ に比べ、サイクル特性に優れ、エネルギー密度を高いままに維持することが可能であることが理解される。

尚、本発明の実施例として、第1の活物質として $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  ( $x>0$ ,  $y>0$ ,  $3<2y-x<4$ )、第2の活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用いた例を示したが、第1の活物質として $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等、放電容量が大きく比較的放電電圧が低い物質を用い、第2の活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0<x<1$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等放電電圧が高く放電容量の比較的低い物質を用いて組合わせても、前記実施例と同様の効果が期待できる。

また、第2の活物質を形成する方法に関しても、スパッタリングを例にとり説明したが、他の気相から析出させる方法や、液相から析出させる方法によっても、本発明に係る正極をを合成する

ことができる。

(ト) 発明の効果

以上詳述した如く、本発明によれば、非水系電池の作動電圧を高めると共に容量を増大させることができ、二次電池とした場合にはサイクル特性を向上させるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の半断面図、第2図は電池の放電特性図、第3図は電池の充放電サイクル特性図である。

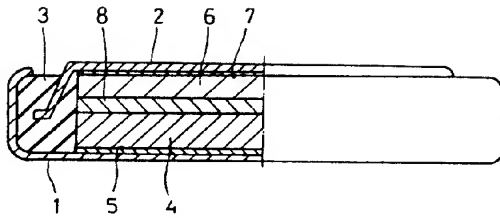
1…正極缶、2…負極缶、3…絶縁パッキング、4…正極、5…正極集電体、6…負極、7…負極集電体、8…セパレータ、

A…本発明電池、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ …比較電池。

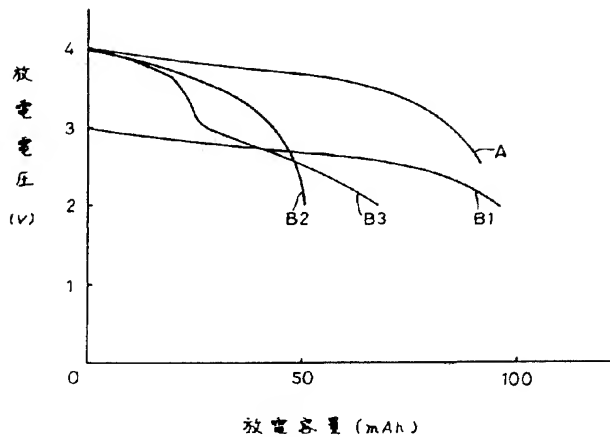
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)

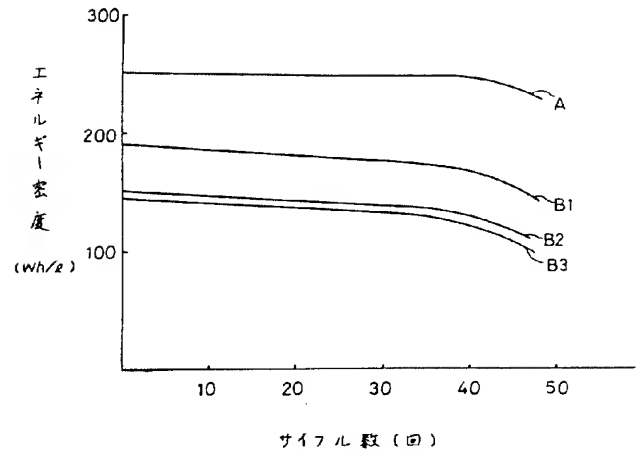
第1図



第2図



第3図



手続補正書(自発)

平成 2 年 1 1 月 5 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 2 年 特 許 願 第 1 9 9 5 8 8 号

2. 発明の名称

非水系電池

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

名 称 (188) 三 洋 電 機 株 式 会 社

4. 代 理 人

住 所 守 口 市 京 阪 本 通 2 丁 目 1 8 番 地

三 洋 電 機 株 式 会 社 内

氏 名 (8886) 弁 理 士 西 野 卓 嗣

連絡先: 電話(東京)837-6239 知的財産センター駐在 山崎

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

(1) 明細書第 4 頁第 3 行目、

「MnO<sub>2</sub>」とあるのを、

「MoO<sub>3</sub>」と、補正する。